

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

**BREVET D'INVENTION**

P.V. n° 144.945

N° 1.564.110

Classification internationale : C 08 f // A 61 k

**Compositions résineuses pour la fixation des cheveux.**Société dite : NATIONAL STARCH AND CHEMICAL CORPORATION  
États-Unis d'Amérique.Demandé le 22 mars 1968, à 14<sup>h</sup> 58<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 10 mars 1969.

*(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 16 du 18 avril 1969.)**(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 23 mars 1967, sous le n° 625.328, aux noms de MM. Ralph Mannuel LEVINE, Lawrence Dennis SCHULER et Albert Louis MICCHELLI.)*

La présente invention se rapporte à des compositions de terpolymères filmogènes qui, grâce à leur solubilité et à leurs propriétés filmogènes, sont idéalement appropriées pour être utilisées comme bases résineuses de fixateurs capillaires (ce qu'on appelle actuellement des « laques »).

Pour être très efficaces dans les fixations capillaires, tels que les laques présentées en bombes d'aérosols et les fixateurs en lotions, les liants polymères filmogènes utilisés dans ces compositions ainsi que les films issus de ces compositions, doivent répondre à un ensemble de conditions relativement rigide. C'est ainsi que les liants utilisés dans ces compositions doivent être solubles dans les solvants organiques anhydres, mais que les films issus de ces compositions de fixateurs capillaires doivent naturellement être solubles dans l'eau ou dispersibles dans l'eau afin de faciliter leur élimination des cheveux de l'utilisateur. Ainsi qu'il est facile de le comprendre, ceci constitue une combinaison inhabituelle de propriété, qui est encore compliquée par la condition à remplir consistant dans le fait que le liant utilisé dans ces compositions doit être entièrement compatible avec les solvants et/ou agents propulsifs ordinairement employés dans ces compositions. Par ailleurs, les liants utilisés doivent présenter une tendance faible ou même nulle à interagir avec les parfums ou autres ingrédients facultativement dans les compositions de fixateurs.

En outre, les films issus des solutions aqueuses ou organique de ces liants doivent être souples et présenter simultanément une résistance mécanique et une élasticité suffisantes; ils doivent présenter une bonne adhérence sur les cheveux de façon à ne pas se désagréger en poussière ou en écailles lorsque la chevelure est soumise à diverses contraintes; ils doivent permettre de recoiffer facilement la chevelure; ils doivent conserver un état non collant

en dépit de l'humidité; ils doivent être limpides, transparents et brillants et conserver cette limpidité au vieillissement, ils doivent posséder de bonnes propriétés antistatiques; et ils doivent pouvoir être facilement éliminés par lavage à l'eau et/ou au savon ou au shampoing.

Il est inutile de dire que l'on a déjà utilisé un grand nombre de mélanges de polymères pour tenter de satisfaire ces conditions sévères. Parmi ces polymères, on peut citer le polyvinylpyrrolidone, les copolymères de N-vinyl-pyrrolidone avec l'acétate de vinyle, les résines 5-5'-diméthyl-hydrantoïne-formaldéhyde, les copolymères de méthylvinyléthers, et de semi-esters maléiques et les terpolymères de N-vinyl-pyrrolidone, d'un acrylate et d'acide acrylique, etc. Bien que ces derniers polymères et copolymères remplissent certaines des conditions citées plus haut, aucun ne satisfaisait à toutes ces conditions au degré optimal.

Par ailleurs, le brevet américain n° 2.996.471 décrit un copolymère d'acétate de vinyle et d'acide crotonique neutralisé qui peut également être utilisé comme liant dans les compositions de fixateurs pour cheveux. Bien que ces liants polymères présentent un grand nombre des propriétés voulues qui sont spécifiées plus haut et soient supérieurs en prestations à un grand nombre des liants de la technique antérieure, ils sont néanmoins déficients en ce qui concerne certaines caractéristiques de solubilité. C'est ainsi qu'ils ne présentent pas la large gamme de solubilité dans les systèmes aqueux et non aqueux qui permettraient de les stocker à des concentrations élevées et, ensuite, de les transformer en compositions à concentration relativement basse. Ce défaut de caractéristiques de solubilité limite également l'utilité de ces résines lorsqu'on cherche à les utiliser dans des lotions pour ondulations permanentes à base d'alcool et d'eau

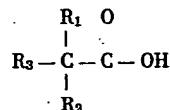
ainsi que de laques capillaires à base d'alcool présentées en bombes d'aérosols. En ce qui concerne ces dernières laques les copolymères acétate de vinyle-acide crotonique neutralisés présentent une compatibilité limitée avec les agents propulsifs de nature hydrocarbure présents dans la formule. En outre, étant donné que ces copolymères d'acétate de vinyle et d'acide crotonique sont le plus fréquemment utilisés après avoir été neutralisés, les films issus de ces copolymères sont sensibles à l'eau et, par conséquent, ont un pouvoir fixateur réduit.

Le principal but de l'invention est donc d'améliorer les prestations qui peuvent être assurées par les liants copolymères d'acétate de vinyle et d'acide crotonique lorsque les liants sont présents dans des compositions de fixateurs capillaires. Naturellement, le principal but de l'invention est de réaliser une nouvelle classe de polymères filmogènes propres à être utilisés comme liants dans des compositions de fixateurs capillaires, ces polymères présentant toutes les propriétés décrites plus haut que l'on exige de ces liants et étant particulièrement caractérisés par leur solubilité dans les solvants aussi bien aqueux qu'organiques, ainsi que par leur compatibilité avec les hydrocarbures habituellement utilisés comme agents propulsifs pour les aérosols.

La demanderesse a découvert que l'on peut satisfaire toutes les conditions décrites plus haut que l'on doit exiger d'une composition de fixateur capillaire efficace en utilisant la nouvelle classe de terpolymères qui sont décrits dans la suite comme liants filmogènes des compositions de fixateurs capillaires suivant l'invention. Une caractéristique particulièrement significative réside dans les larges caractéristiques de solubilité et de compatibilité que présentent ces nouveaux liants. C'est ainsi que, par exemple, ils présentent un plus haut degré de solubilité dans les solvants organiques normalement utilisés dans les laques capillaires sous forme d'aérosols, ainsi que dans les systèmes à base de solvants aqueux normalement utilisés dans les lotions pour ondulations permanentes. En outre, ils présentent une meilleure compatibilité avec les hydrocarbures propulsifs normalement utilisés dans les laques en bombes d'aérosols. Par ailleurs, si le praticien désire que ces résines soient neutralisées, les faibles niveaux de neutralisation que l'on peut adopter garantissent le dépôt sur les cheveux de films présentant le degré minimum de sensibilité à l'eau qui, bien que ces films puissent être facilement éliminés par lavage, assure un bon pouvoir fixateur et permet par ce moyen aux cheveux traités de conserver leur forme et leur nervosité. Il convient de remarquer que les liants terpolymères de la classe préférée suivant l'invention ne sont pas plastifiés, du fait du processus de polymérisation utilisé pour les préparer.

Les terpolymères filmogènes utilisables comme

liants dans les compositions de fixateurs capillaires suivant l'invention comprennent des terpolymères qui contiennent des radicaux dérivés de l'acétate de vinyle, de l'acide crotonique et d'au moins un ester vinylique d'un acide monocarboxylique aliphatique saturé ramifié en position alpha, ayant au minimum cinq atomes de carbone dans le radical acide carboxylique, cet acide ayant la formule :



où  $R_1$  et  $R_2$  sont des radicaux alcoyles et  $R_3$  est un radical choisi par le groupe constitué par l'hydrogène, les radicaux alcoyles, alcoylaryles, aralcoyles, et aryles. On entend par l'expression ramifiée en position alpha, la présence d'au moins une ramification qui part de l'atome de carbone immédiatement adjacent au groupe carboxyle, cette ramification étant représentée par les radicaux  $R_1$  ou  $R_2$  de la formule ci-dessus. C'est l'addition des radicaux dérivés de la dernière classe, d'esters vinyliques aux copolymères acétate de vinyle acide crotonique de la technique antérieure qui est principalement responsable de l'amélioration des caractéristiques de solubilité et de compatibilité des liants polymères résultants.

Il convient de remarquer qu'on peut employer comme troisième composant monomère un mélange d'au moins l'un des esters vinyliques d'acides monocarboxyliques aliphatiques saturés ramifiés en position alpha ayant au minimum 5 atomes de carbone dans le radical acide carboxylique, c'est-à-dire des acides du type indiqué plus haut. Un mélange préféré de ce type serait constitué par les esters vinyliques d'un mélange contenant 56 % en poids d'acide 2,2,4,4-tétraméthylvalérique, et 27 % en poids d'acide 2-isopropyl-2,3-diméthylbutyrique, les autres constituants acides étant constitués par des isomères de ces acides. Pour abréger, on désignera dans la suite le dernier mélange de monomères qui contient seulement des esters vinyliques d'acides à 9 atomes de carbone, par l'expression « mélange de monomères A ».

Pour obtenir des liants qui soient efficaces dans les nouvelles compositions de fixateurs capillaires suivant l'invention, il est nécessaire que le terpolymère résultant contienne environ 7 à 89 % d'acétate de vinyle, environ 6 à 13 % d'acide crotonique et environ 5 à 80 % de l'ester vinylique choisi; ces concentrations étant toutes calculées sur le poids total du terpolymère.

En ce qui concerne la préparation réelle des liants filmogènes polymères, on emploie l'un quelconque des procédés habituels de polymérisation des vinyliques qui sont bien connus de l'homme de

l'art et qui sont particulièrement bien appropriés pour le terpolymère qu'on veut préparer. C'est ainsi que l'on peut préparer ces terpolymères au moyen de traitements amorcés par les radicaux libres en utilisant des techniques de polymérisation dans la masse, en suspension, en solution ou en émulsion. Toutefois, la polymérisation en solution des comonomères, suivie de la phase de dispersion de la solution du terpolymère dans l'eau pour transformer le terpolymère en particules relativement grandes que l'on appelle des perlés qui sont faciles à séparer, laver et sécher, est préférable en raison de la forme physique avantageuse dans laquelle le terpolymère est ainsi obtenu. En tout cas, les nouveaux liants filmogènes suivant l'invention, qui sont préparés par des techniques de polymérisation dans la masse, en suspension, en solution ou en émulsion sont tous caractérisés par leur solubilité dans les solvants aussi bien aqueux qu'organique, ainsi que par leur compatibilité avec les agents propulsifs des bombes d'aérosols.

Il convient de remarquer que les derniers terpolymères peuvent être partiellement neutralisés avant d'être incorporés dans la formule finale du fixateur capillaire, ce qui permet de les éliminer de la chevelure par simple rinçage à l'eau. Ceci peut être obtenu en faisant réagir le terpolymère avec une concentration d'un réactif alcalin qui est équivalente à une proportion molaire pouvant être aussi faible qu'environ 20 % des groupes carboxyles disponibles contenus dans le terpolymère. Les matières alcalines pouvant être utilisées de cette façon comprennent : l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium, l'ammoniac; les amines primaires, secondaires, tertiaires; les alcanolamines; et les hydroxyamines telles que le 2-amino-2-méthyl-1,3-propanediol. Toutefois, si ces terpolymères ne sont préalablement neutralisés de cette façon, leur élimination éventuelle peut encore être obtenue par l'application de solutions aqueuses faiblement alcalines, par exemple, au moyen d'eau et de savon.

Lorsqu'on utilise les liants polymères décrits ci-dessus pour la préparation de laques capillaires en bombes d'aérosols, les autres ingrédients essentiels qu'il est nécessaire d'ajouter à ces liants sont un solvant et un agent propulsif bien que, dans certains cas, l'agent propulsif puisse remplir à lui seul ces deux dernières fonctions. Les solvants préférés sont des alcools, tels que l'éthanol et l'isopropanol. En dehors des propriétés de solubilité, les principaux avantages de ces solvants sont leur aptitude à sécher rapidement, leur faible action sur les récipients métalliques actuellement utilisés pour ces compositions d'aérosols sous pression et le fait que leur utilisation est acceptée dans les applications cosmétiques. D'autres solvants que l'on peut

utiliser comprennent le chlorure de méthylène et le 1,1,1-trichloroéthane, etc.

L'homme de l'art connaît divers types d'agents propulsifs pour aérosols. C'est ainsi que, les agents propulsifs les plus communément utilisés comprennent le trichlorofluorométhane, le dichlorodifluorométhane, l'isobutane et le propane, etc., ainsi que des mélanges de ces derniers agents. Ces agents propulsifs sont facilement compatibles avec les solutions liant-solvant utilisées suivant l'invention.

En général, le procédé de préparation des compositions de laques capillaires suivant l'invention consiste simplement à mélanger le terpolymère filmogène au solvant choisi, à ajouter des agents modificateurs, les agents modificateurs dont la présence peut être souhaitée et ensuite à combiner la solution résultante à l'agent propulsif pour aérosol choisi.

Il convient de remarquer que les nouvelles formules de laques suivant l'invention contiennent dans tous les cas au moins trois constituants essentiels. Le premier de ces constituants sera ce qu'on peut appeler l'ingrédient actif, qui comprend l'un ou plusieurs des polymères décrits plus haut, qui sert de liant pour la composition. En deuxième lieu, la composition contiendra un ou plusieurs solvants servant de véhicule pour le liant. Finalement, la composition comprendra l'agent propulsif qui sert à assurer la projection du liant et du véhicule contenus dans la bombe qui renferme la composition.

En ce qui concerne les proportions, les compositions de laques capillaires finales contiennent normalement, le liant polymère dans une concentration comprise entre environ 0,5 et 7 % en poids; le solvant dans une concentration comprise entre environ 8 et 90 % en poids et l'agent propulsif dans une concentration comprise entre environ 10 et 85 % en poids. Toutefois, ces dernières proportions ne doivent être considérées que comme purement illustratives, du fait qu'elles peuvent aussi bien permettre de préparer d'autres compositions utilisables qui ont des concentrations de constituants qui tombent en dehors des intervalles suggérés plus haut.

En outre, il convient de remarquer que les terpolymères filmogènes suivant l'invention sont aussi efficaces lorsqu'ils sont utilisés dans des lotions aqueuses ou alcooliques pour ondulations permanentes. Ces lotions peuvent être appliquées directement sur les cheveux ou être pulvérisées au moyen de pulvérisateurs (« vaporisateurs ») classiques. L'application de ces lotions peut avoir lieu avant, pendant ou après le coiffage proprement dit. Ces lotions se préparent en mélangeant simplement le terpolymère filmogène avec le solvant choisi, ce solvant comprenant habituellement un mélange d'un alcool tel que l'éthanol ou isopropanol avec de

l'eau. En ce qui concerne les proportions, les lotions contiennent normalement 0,5 à 7 % en poids du liant polymère, bien que l'on puisse également utiliser n'importe quelle proportion voulue, d'alcool et d'eau dans le système solvant.

On peut incorporer dans les compositions de fixateurs capillaires suivant l'invention divers additifs facultatifs pour modifier certaines propriétés des compositions. Parmi les additifs, on peut inclure les plastifiants tels que les glycols, les phtalates, et la glycérine; des silicones; des émoullients, lubrifiants et agents de pénétration tels que les composés dérivés de la lanoline, des hydrolysats de protéines et autres dérivés protéiniques des produits d'addition de l'oxyde d'éthylène, et le polyoxyéthylène cholestérol; des teintures et autres colorants; et des parfums. Ainsi qu'on l'a mentionné précédemment, les liants polymères suivant l'invention présentent une tendance faible ou nulle à interagir chimiquement avec ces additifs.

Les compositions de fixateurs capillaires résultantes présentent toutes les caractéristiques que l'on exige d'un tel produit. Leurs films sont transparents, brillants, souples et solides. Ils possèdent de bonnes propriétés anti-statiques, adhèrent bien aux cheveux, sont faciles à éliminer, au moyen d'eau savonneuse ou de shampoing, permettent de recoiffer facilement la chevelure, ils ne jaunissent pas en vieillissant et ne deviennent pas collants lorsqu'ils sont exposés à de fortes humidités.

Bien que les esters vinyliques d'acides monocarboxyliques aliphatiques saturés ramifiés en position alpha soient les comonomères préférés pour l'utilisation avec l'acétate de vinyle et l'acide crotonique pour la préparation des liants polymères employés dans les nouveaux fixateurs capillaires suivant l'invention, il convient de remarquer que l'on peut également utiliser efficacement des esters vinyliques d'acides monocarboxyliques à chaîne droite, comme, par exemple le stéarate de vinyle,

le laurate de vinyle, le myristate de vinyle et le caproate de vinyle.

Dans les exemples suivants, qui contribuent encore à illustrer l'objet de l'invention, toutes les proportions sont données en parties en poids, sauf indication contraire.

*Exemple I.* — Cet exemple illustre un procédé de polymérisation d'un terpolymère normal, applicable à l'utilisation dans les nouveaux fixateurs capillaires suivant l'invention.

Le mélange réactionnel initial était composé de 75,0 parties d'acétate de vinyle, 2,5 parties d'acide crotonique, 15,0 parties d'un mélange de monomères A et 4 parties de peroxyde de benzoyle, ces réactifs étant dissous dans 20 parties d'acétate d'éthyle. On a maintenu la solution à la température de reflux, après quoi on a ajouté 7,5 parties d'acide crotonique. On a également ajouté de l'acétate d'éthyle suivant le besoin pour maintenir la viscosité à une valeur maniable pendant la polymérisation, la quantité totale d'acétate d'éthyle introduit représentant 70 parties. A la fin de la réaction de polymérisation, on a dispersé la solution de terpolymère, par agitation dans de l'eau contenant 0,1 % d'alcool polyvinylique, calculé sur le poids des solides polymères, pour transformer de cette façon le terpolymère en perles. On a ensuite éliminé par distillation l'acétate d'éthyle et le monomère acétate de vinyle résiduel éventuellement présent. On a ensuite centrifugé la dispersion aqueuse du terpolymère pour séparer les perles de terpolymère, qui ont été ensuite lavées et séchées. Le terpolymère résultant sera désigné dans la suite par l'expression « terpolymère 1 ».

On a ensuite préparé d'autres terpolymères pouvant être appliqués dans les nouveaux fixateurs capillaires suivant l'invention, par le mode opératoire décrit plus haut; les réactifs et les concentrations dans lesquelles ces réactifs ont été utilisés pour préparer les divers terpolymères étant indiqués au tableau suivant.

Réactifs	Parties des terpolymères						
	2	3	4	5	6	7	8
Acétate de vinyle.....	75,0	75,0	81,0	63,0	49,5	30,0	10,0
Acide crotonique.....	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Pivalate de vinyle.....	15,5	—	—	—	—	—	—
Mélange d'esters vinyliques d'acides monocarboxyliques aliphatiques saturés ramifiés en position alpha, contenant 10 atomes de carbone.	—	15,0	—	—	—	—	—
Mélange de monomères A.....	—	—	9,0	27,0	40,5	60,0	80,0

*Exemple II.* — Cet exemple illustre l'amélioration des prestations des nouveaux terpolymères utilisés dans les fixateurs capillaires suivant l'invention.

*Solubilité dans l'alcool.* — On a préparé des solutions dans l'éthanol anhydre, contenant, d'une part, respectivement 3 à 30. % en poids de la composition de terpolymère dont la préparation

complète est décrite à l'exemple I ci-dessus et d'autre part, respectivement 3 et 30 % en poids d'un polymère témoin c'est-à-dire un polymère composé de 90 parties d'acétate de vinyle et de 10 parties d'acide crotonique, en mélangeant les ingrédients nécessaires à 22 °C en les chauffant ensuite à une température de 30 °C. Les solutions résultantes ont été ensuite refroidies à raison de 1 °C/mn et on a noté les températures auxquelles le polymère commençait à se séparer de la solution, c'est-à-dire le « point de nuage ». Un point de nuage plus bas est donc indicatif d'une plus grande solubilité dans l'éthanol anhydre qui, ainsi qu'on le remarquera, est un solvant habituellement utilisé pour les aérosols.

Les résultats de la mesure décrite ci-dessus, qui indiquent clairement l'accroissement de solubilité du terpolymère suivant l'invention dans l'éthanol anhydre, sont présentés au tableau suivant :

	Point de nuage (°C)	
	Solution à 3 % en poids	Solution à 30 % en poids
Témoin .....	28	20
Terpolymère 1 .....	15	3,4

L'amélioration de la solubilité dans l'alcool des nouveaux terpolymères employés dans les produits suivant l'invention est encore mieux illustrée par la préparation, à la température de 77 °C, de solutions à 3 % en poids dans l'éthanol anhydre d'une grande diversité de nouveaux terpolymères suivant l'invention. Les propriétés de solubilité acceptables étaient indiquées par l'apparence résultante, après environ 20 mn d'agitation, de solutions limpides ou relativement limpides qui étaient exemptes de matières insolubles. Les données résultantes sont présentées au tableau suivant :

Terpolymère	Solubilité dans l'alcool
Témoin .....	Nuageux
Terpolymère 1 de l'exemple I .....	Limpide
Terpolymère 2 de l'exemple I .....	Limpide
Terpolymère 3 de l'exemple I .....	Limpide
Terpolymère 4 de l'exemple I .....	Limpide
Terpolymère 5 de l'exemple I .....	Limpide
Terpolymère 6 de l'exemple I .....	Limpide
Terpolymère 7 de l'exemple I .....	Limpide
Terpolymère 8 de l'exemple I .....	Limpide

*Solubilité dans l'eau.* — Les terpolymères utilisés dans cet essai ont été initialement neutralisés au moyen de 2-amino-2-méthyl-1,3, propanediol, à raison de 60 % de la quantité équimolaire des groupes acides carboxyliques présents dans le terpolymère. Ensuite, on a dilué 2 parties d'une solution à 30 % en poids du terpolymère neutralisé dans l'éthanol anhydre par 18 parties d'eau et on a noté la limpidité de la solution résultante.

En outre, on ajoutait de petites quantités d'eau, se montant à 1 partie dans chaque cas, à un échantillon analogue comprenant 2 parties d'une solution à 30 % en poids du terpolymère neutralisé dans l'éthanol anhydre. On observait la quantité d'eau nécessaire pour troubler la solution. Etant donné que l'addition de 18 parties d'eau sans modification notable de la limpidité est suffisante pour indiquer une excellente solubilité dans l'eau, tous les échantillons qui restent limpides après addition de 18 parties d'eau étaient éliminés de l'essai et recevaient la note « > 18 ».

Les résultats de ces essais sont indiqués au tableau suivant :

Terpolymère	Parties d'eau nécessaires pour troubler la solution	Aspect de la solution de polymère entièrement diluée
Témoin .....	2,6	Nuageux
Terpolymère 1 de l'exemple I .....	> 18	Limpide
Terpolymère 4 de l'exemple I .....	> 18	Limpide
Terpolymère 5 de l'exemple I .....	> 18	Limpide
Terpolymère 6 de l'exemple I .....	> 18	Limpide
Terpolymère 7 de l'exemple I .....	> 18	Limpide

Les résultats résumés ci-dessus indiquent clairement la meilleure solubilité dans l'eau des nouveaux terpolymères utilisés dans les produits suivant l'invention.

*Compatibilité avec l'agent propulsif.* — Les terpolymères utilisés dans l'essai ont été initialement neutralisés au moyen de 2-amino-2-méthyl-1,3-propanediol à raison de 80 % de la quantité équimolaire théorique de groupes acides carboxyliques présents dans le terpolymère. Ensuite on a ajouté de l'isobutane, qui est un agent propulsif normal pour aérosols en quantités progressant de 1 partie en poids à la fois à 15 parties d'une solution à 3 % en poids du terpolymère choisi dans l'éthanol anhydre. Lorsqu'on atteignait le point de trouble, on notait le rapport entre l'isobutane et l'éthanol, les quantités d'isobutane plus grandes étant indicatives d'une meilleure compatibilité du terpolymère avec l'isobutane.

Les résultats de cet essai sont présentés par le tableau suivant :

Terpolymère	Rapport isobutane : éthanol
Témoin. ....	0,5 : 99,5
Terpolymère 1 de l'exemple I....	33 : 67
Terpolymère 5 de l'exemple I....	46 : 54
Terpolymère 6 de l'exemple I....	54 : 46
Terpolymère 7 de l'exemple I....	68 : 32
Terpolymère 8 de l'exemple I....	70 : 30

*Dureté du film.* — On a coulé sur des plaques de verre une série de films, d'une épaisseur de 0,04 mm à l'état humide, de solutions des terpolymères à 30 % en poids dans l'éthanol anhydre. On a ensuite séché ces films pendant 24 heures à une température de 22 °C et à une humidité relative de 55 %. On a ensuite mesuré la dureté superficielle de ces films en utilisant un appareil de mesure de la dureté Sward. On notait les résultats des essais de dureté, sur une échelle numérique allant de 0 à 100. Dans cette échelle, une plaque de verre est affectée de la note 100 tandis que la note 0 correspondant à une surface tellement tendre qu'elle est collante.

Les résultats de cet essai sont décrits au tableau suivant :

Terpolymère	Dureté Sward
Témoin. ....	30
Terpolymère 1 de l'exemple I....	26
Terpolymère 2 de l'exemple I....	26
Terpolymère 5 de l'exemple I....	26
Terpolymère 6 de l'exemple I....	28

Les résultats présentés ci-dessus indiquent clairement que les films issus de terpolymères qui contiennent les esters vinyliques ramifiés en position alpha préférés comme troisième constituant, ont un degré de dureté équivalent à la dureté présentée par les films issus de copolymères d'acétate de vinyle et d'acide crotonique.

*Exemple III.* — Cet exemple illustre la préparation d'une laque capillaire présentée en bombe d'aérosol qui est un exemple type des nouveaux produits suivant l'invention et qui utilise le terpolymère comprenant dans les proportions 75,0 : 10 : 15,0 de l'acétate de vinyl, de l'acide crotonique et le mélange de monomères A, c'est-à-dire le terpoly-

mère I, dont la préparation a été décrite à l'exemple I ci-dessus.

On a préparé une solution composée de 1,2 partie du terpolymère dans 38,8 parties d'éthanol anhydre, et on a ensuite introduit cette solution dans une bombe pour aérosol qui a été ensuite chargée de 60 parties d'un mélange propulsif composé de trichloro-fluorométhane et dichlorodifluorométhane dans la proportion 60/40, à une pression intérieure de 2,1 kg/cm<sup>2</sup> (pression relative). L'ensemble résultant s'est révélé entièrement compatible.

En utilisation, la laque capillaire résultante déposait un film qui était caractérisé par sa limpidité, son brillant et sa souplesse. Cette laque permettait de maintenir la coiffure désirée en place tout en permettant également de recoiffer la chevelure. Un fait très significatif est que la laque était facile à éliminer à l'aide d'un shampoing classique.

*Exemple IV.* — Cet exemple illustre la préparation d'une lotion pour ondulations permanentes qui constitue un exemple représentatif des produits de l'invention.

On a chargé les ingrédients suivants dans un réacteur équipé de moyens d'agitation mécanique.

	Parties
Terpolymère d'acétate de vinyle acide crotonique/mélange de monomères A-proportions 75,0 : 10 : 15,0 (comme celui préparé à l'exemple I).....	3,0
2-amino-2-méthyl-1,3-propanediol.....	0,3
Ethanol anhydre.....	14,7
Eau.....	82,0

La solution limpide résultante qui constituait la lotion pour ondulations permanentes contenait donc un liant polymère qui a été neutralisé à raison de 80 % de la quantité équimolaire théorique de groupes acides carboxyliques présents dans le terpolymère.

En utilisation, cette lotion pour ondulations permanentes déposait un film limpide, brillant, souple, qui était facile à éliminer de la chevelure par lavage à grande eau.

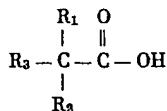
En résumé, on voit donc que l'invention permet de préparer de nouvelles compositions de terpolymères améliorés qui sont idéalement appropriés pour être utilisés comme liants polymères dans une grande diversité de fixateurs capillaires.

Il est évident que l'on peut apporter diverses modifications, en proportions modes opératoires et nature des substances sans sortir pour cela du domaine de l'invention.

RÉSUMÉ

L'invention a pour objet :

1° Un terpolymère filmogène caractérisé en ce qu'il comprend un acétate de vinyle, de l'acide crotonique, et au moins un ester vinylique d'un acide monocarboxylique aliphatique saturé, ramifié en position alpha, ayant au moins 5 atomes de carbone dans le radical acide carboxylique, cet acide correspondant à la formule :



où  $R_1$  et  $R_2$  sont des radicaux alcoyles et  $R_3$  est l'hydrogène ou un radical alcoyle, alcoylaryle, aralcoyle ou aryle.

2° Des formes de réalisation du terpolymère suivant 1° présentant les particularités suivantes, considérées séparément ou en combinaisons :

a. L'acétate de vinyle est présent dans une concentration de 7 à 89 %, l'acide crotonique est présent dans une concentration de 6 à 13 %, et l'ester vinylique est présent dans une concentration de 5 à 80 %, ces concentrations étant basées sur le poids total du terpolymère;

b. Le terpolymère a été neutralisé par un réactif alcalin;

c. L'ester vinylique est le pivalate de vinyle;

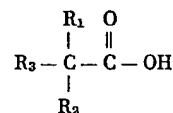
d. L'ester vinylique est un mélange d'esters vinyliques d'acides monocarboxyliques aliphatiques saturés ramifiés en position alpha, représentés par l'acide 2,2,4,4-tétraméthyl-valérique, l'acide 2-isopropyl-2,3-diméthyl-butyrique et les isomères de ces acides;

e. Le terpolymère est dissous dans un solvant qui peut être l'eau, un solvant organique ou un mélange d'eau et de plusieurs solvants organiques;

f. L'agent propulsif de l'aérosol de nature hydrocarbure est également mélangé au terpolymère.

3° Un procédé de préparation de terpolymère filmogènes caractérisé en ce qu'on polymérise en présence d'initiateurs à radicaux libres, un acétate de vinyle, de l'acide crotonique et au moins un ester vinylique d'un acide monocarboxylique aliphatique saturé ramifié en position alpha, ayant au minimum 5 atomes de carbone dans le radical

acide carboxylique, cet acide correspondant à la formule :



où  $R_1$  et  $R_2$  sont des radicaux alcoyles et  $R_3$  est l'hydrogène ou un radical alcoyle, alcoylaryle, aralcoyle ou aryle.

4° Des modes de mise en œuvre du procédé suivant 3°, présentant les particularités suivantes considérées séparément ou en combinaison :

a. L'acétate de vinyle est présent dans une concentration d'environ 7 à 89 %, l'acide crotonique est présent dans une concentration d'environ 6 à 13 % et l'ester vinylique est présent dans une concentration d'environ 5 à 80 %, ces concentrations étant calculées sur le poids total du terpolymère;

b. Le terpolymère résultant de la phase de polymérisation est neutralisé par un réactif alcalin;

c. Le constituant ester vinylique est le pivalate de vinyle;

d. Le constituant ester vinylique est un mélange d'esters vinyliques d'acides monocarboxyliques aliphatiques saturés ramifiés en position alpha, représentés par l'acide 2,2,4,4-tétraméthyl-valérique, l'acide 2-isopropyl-2,3-diméthyl-butyrique et les isomères de ces acides;

e. On dissout le terpolymère filmogène dans un solvant qui peut être l'eau, un solvant organique ou un mélange d'eau et d'un ou plusieurs solvants organiques;

f. On ajoute un agent propulsif pour aérosols de la nature des hydrocarbures au terpolymère dissous.

5° Un terpolymère préparé par le procédé suivant 3° ou 4°.

6° A titre de produit industriel, une laque aérosol capillaire caractérisée en ce qu'elle comprend un terpolymère suivant 1° ou 2°.

7° A titre de produit industriel une lotion pour ondulations permanentes contenant un terpolymère suivant 1° ou 2°.

Société dite :

NATIONAL STARCH AND CHEMICAL CORPORATION

Par procuration :

Cabinet BROT